

PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE

INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6: (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: A1 C08F 279/02, 287/00 (43) Internationales

WO 96/18666

Veröffentlichungsdatum:

20. Juni 1996 (20.06.96)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP95/04810

(22) Internationales Anmeldedatum: 7. December 1995 (07.12.95)

(30) Prioritätsdaten: P 44 45 139.3

DE 17. December 1994 (17.12.94)

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK-TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LOTH, Wolfgang [DE/DE]; Weinstrasse Sud 58, D-67098 Bad Dürkheim (DE). WARZELHAN, Volker [DE/DE]; Sudtiroler Ring 32, D-67273 Weisenheim (DE). GAUSEPOHL, Hermann [DE/DE]; Medardusring 74, D-67112 Mutterstadt (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT: D-67056 Ludwigshafen (DE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,

(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE,

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING IMPACT-RESISTANT MODIFIED POLYSTYRENE MOLDING COMPOUNDS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON SCHLAGZÄH MODIFIZIERTEN POLYSTYROL-FORMMASSEN

(57) Abstract

The invention pertains to a process for producing impact-resistant modified polystyrene molding compounds by continuous anionic polymerization of styrene monomers in the presence of a rubber in a single reaction zone, wherein a styrene solution containing as rubber a styrene-butadiene block rubber or a mixture of a styrene-butadiene block rubber with a polybutadiene rubber, the styrene content of which, relative to the rubber or rubber mixture, is between 10 and 90 wt %, is fed to a reaction mixture, the polymer content of which is above the phase inversion point. The invention also pertains to a molding compound produced by this process and its use in manufacturing sheets and moldings.

(57) Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung von schlagzäh modifizierten Polystyrol-Formmassen durch kontinuierliche anionische Polymerisation von Styrolmonomeren in Gegenwart eines Kautschuks in einer einzigen Reaktionszone, indem man kontinuierlich eine Styrol-Lösung, die als Kautschuk einen Styrol-Butadien-Blockkautschuk oder eine Mischung eines Styrol-Butadien-Blockkautschuks mit einem Polybutadien-Kautschuk enthält, deren Styrolgehalt, bezogen auf die Gesamtmenge des eingesetzten Kautschuks bzw. der eingesetzten Kautschukmischung, zwischen 10 und 90 Gew.-% liegt, einem Reaktionsgemisch zuführt, dessen Polymergehalt oberhalb des Phaseninversionspunkts liegt, sowie Formmasse, wie sie nach diesem Verfahren erhalten wird, und deren Verwendung zur Herstellung von Folien und Formkörpern.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Osterreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neusceland
BJ	Benin	1E	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumanien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	L	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dinemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Verfahren zur Herstellung von schlagzäh modifizierten Polystyror-Formmassen

5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von schlagzäh modifizierten Polystyrol-(Polyvinylaromat-)Formmassen durch kontinuierliche anionische Polymerisation von Styrolmonomeren in 10 Gegenwart eines Kautschuks in einer einzigen Reaktionszone.

Es ist das technisch übliche Verfahren, schlagzäh modifizierte Polystyrol-Formmassen durch radikalische Polymerisation von Styrol in Gegenwart des zur Modifizierung eingesetzten Kautschuks 15 in mehrstufigen Anlagen, d.h. einer Folge von Rührkesseln und/ oder Turmreaktoren herzustellen (DE-A-1 770 392; DE-A-40 46 718; US-Patente 2 727 884; 3 903 202), damit die sog. Phaseninversion unter kontrollierten Bedingungen ablaufen kann. Die Phaseninversion findet statt, wenn der Umsatz der Reaktionsmischung die 20 Konzentration des Kautschuks in der Lösung überschreitet. Um eine hohe Kautschukeffizienz zu erzielen, ist man bestrebt, den kautschukhaltigen Monomerzulauf einem Reaktionsgemisch zuzuführen, dessen Umsatz unterhalb des Phaseninversionspunktes liegt. Erst im zweiten und ggf. weiteren Schritten, d.h. Reaktionszonen wird 25 der Umsatz weiter gesteigert. Hierin liegt ein wesentlicher Grund für die Herstellung von schlagzähen Formmassen in Polymerisationskaskaden.

Die radikalische Polymerisation hat den Nachteil, daß flüchtige 30 Bestandteile (Restmonomer und niedermolekulare Oligomere) trotz teilweise aufwendiger Entgasungsprozesse in den Formmassen zurückbleiben und wegen des Geruchs und physiologischer Bedenken zur Beanstandung führen bzw. den Erweichungspunkt absenken.

35 Es ist ebenfalls bekannt, Styrol anionisch mittels Initiatoren vom Lithium-Alkyl-Typ zu polymerisieren (EP 176 611; US-P 3 035 033). Dieses Verfahren wird aber technisch als zu aufwendig nicht zur Herstellung von Styrol-Homopolymeren eingesetzt. Nach diesem Verfahren kann man außerdem nur unmodifiziertes Polystyrol erhalten. Die herstellbaren Formmassen wären auch zu spröde und für eine Reihe von Anwendungen ungeeignet.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb, ein Verfahren zu finden, mit dem man zähmodifizierte thermoplastische Form-45 massen herstellen kann, die praktisch frei von Restmonomeren und niedermolekularen, insbesondere cyclischen Oligomeren (Dimere und Trimere vom Typ des Phenyltetralins) sind.

Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß man in einem Verfahren der eingangs genannten Art die Polymerisation oberhalb des Phaseninversionspunktes vornimmt, indem man kontinuierlich eine kautschukhaltige Styrol-Lösung einem Reaktionsgemisch zuführt, dessen Polymergehalt oberhalb des Phaseninversionspunkts liegt und als Kautschuk einen Styrol-Butadien-Blockkautschuk oder eine Mischung eines Styrol-Butadien-Blockkautschuks mit einem Polybutadien-Kautschuk einsetzt, dessen bzw. deren Styrolgehalt, bezogen auf die Gesamtmenge des eingesetzten Kautschuks bzw. der eingesetzten Kautschukmischung, zwischen 10 und 90 Gew.-% liegt.

15 Die Blockcopolymerisate selbst enthalten 5 bis 95, vorzugsweise 15 bis 85 Gew.-% Einheiten des Diens und entsprechend 95 bis 5, vorzugsweise 85 bis 15 Gew.-% Styrol.

Was unter Phaseninversion und Phaseninversionspunkt zu verstehen 20 ist, ist ausführlich in der Fachliteratur beschrieben (vgl. z.B. G.E. Molau u. H. Keskula; J. Polym. Sci. A-1, 1595 (1966) oder Angew. Makromol. Chemie 58/59, 175 (1977)). Selbstverständlich findet Phaseninversion auch bei der anionischen Polymerisation statt, soweit die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches aus 25 Styrolmonomer, Kautschuk und Styrolpolymer den Verhältnissen bei der radikalischen Polymerisation entspricht.

Als Blockkautschuke eignen sich Styrol-Butadien-Blockkautschuke, die Blöcke bzw. Blockfolgen des Aufbaus (S-B)_n aufweisen, wobei n 30 für eine ganze Zahl von 1 oder mehr, bevorzugt 1 bis 10, und S für einen Styrolpolymerblock bzw. allgemein, einen Polymerblock einer vinylaromatischen Verbindung und B für einen Poly(buta)dienblock steht und lineare Blockcopolymere des Typs S-B-S und B-S-B.

Anstelle von Styrol können auch alpha-Methylstyrol, p-Methylstyrol, t-Butylstyrol oder 1,1 -Diphenylethylen bzw. Blöcke aus Mischungen der genannten Monomeren dienen.

40 Als Komponente B eignen sich Polymere insbesondere von Butadien, ferner 2,3-Dimethylbutadien, Isopren, Piperylen oder Hexadien-1,3 sowie deren Mischungen.

Die Übergänge zwischen den Blöcken können sowohl scharf getrennt 45 wie verschmiert sein. Das Gesamt-Molekulargewicht der Block-copolymeren kann im Bereich von 50 000 bis 500 000, vorzugsweise zwischen 100 000 und 350 000 liegen, gemessen mittels Gelpermea-

tions-Chromatografie (GPC) als Wert M_p (Peakmaximum) unter Verwendung von Eichstandards auf Polystyrolbasis. Ganz besonders geeignet sind auch Blockcopolymerisate geeignet, die Blocke aus statistisch ("randomized") verteilten Styrol- und Butadien-Einheiten enthalten, wobei solche (S/B)-Blocke sowohl zusätzlich zu wie anstelle von S- wie von B-Blocken der vorstehend genannten Art treten können. Mit dieser Art von Blockcopolymeren lassen sich schlagzähe und zugleich transparente Formmassen herstellen.

- 10 Sofern man auf Transluzenz oder Transparenz verzichtet, kann man anstelle der reinen Blockcopolymeren auch Mischungen aus Polydienen und Blockcopolymeren einsetzen, vorausgesetzt, daß das Polydien aus demselben Monomerbaustein aufgebaut ist wie der Weichkomponentenblock im Blockcopolymeren. Entsprechend sollte die Hartkomponente des Blockcopolymeren mit demselben Monomerbaustein polymerisiert sein wie die Matrix der Formmasse.
- Zur Herstellung von witterungsbeständigen und schlagzäh modifizierten Polymeren ist es zweckmäßig, die aliphatischen C=C-Dop-20 pelbindungen zu hydrieren. Dies kann nach bekannten Methoden geschehen, wie es z.B. in der Europäischen Patentschrift 475 461 und den US-Patentschriften 4 656 230 oder 4 629 767 beschrieben ist.
- 25 Für die erfindungsgemäßen Polymermassen werden die Blockkautschuke oder die Mischungen aus Polydienen und Blockkautschuken in einer solchen Menge eingesetzt, daß der Dienanteil im Endprodukt im Bereich von 2 bis 50, vorzugsweise von 4 bis 35 Gew.-% liegt.
- Die genannten Blockkautschuke oder Mischungen aus Polydienen und Blockkautschuken liegen in der thermoplastischen Formmasse dispers verteilt in Form kleiner Partikel (mittlerer Durchmesser 0,1 bis 15 µm) vor, während die die kohärente Phase (die Matrix) aus 35 Styrolpolymeren aufgebaut ist.

Als Styrolpolymere für die Matrix eignen sich alle anionisch polymerisierbaren aromatischen Vinylverbindungen. Als Beispiele seien genannt Styrol, alpha-Methylstyrol, Vinyltoluol, Vinylxy101, t-Butylstyrol, Vinylnaphthalin und 1,1-Diphenylethylen sowie deren Mischungen.

Die genannten Monomeren werden zweckmäßig in einem Lösungsmittel umgesetzt, das wie allgemein bekannt, nicht mit dem zur Auslösung der Polymerisation üblicherweise verwendeten metallorganischen Initiator reagieren darf.

4

Generell eignen sich daher sowohl aliphatische als auch aromatische Kohlenwasserstoffe. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Ethylbenzol oder Xylol.

Die Polymerisation wird mittels metallorganischer Verbindungen initiiert, wie bei einer nach anionischem Mechanismus ablaufenden Polymerisation üblich. Bevorzugt werden Verbindungen der Alkalimetalle, insbesondere des Lithiums. Beispiele für Initiatoren sind Methyllithium, Ethyllithium, Propyllithium, n-Butyllithium, sek.-Butyllithium und tert.-Butyllithium. Die metallorganische Verbindung wird in der Regel als Lösung in einem Kohlenwasserstoff zugesetzt. Die Dosierung richtet sich nach dem angestrebten Molekulargewicht des Polymeren, liegt aber in der Regel im Be-

15 reich von 0,002 bis 5 Mol-Gew.-%, wenn man sie auf die Monomeren bezieht.

Um ein konstantes Molekulargewicht der Matrix zu erzeugen, ist es zweckmäßig, nach dem Lösen des Kautschuks die Lösung mit Butyl20 lithium unter Verwendung eines Indikators wie z.B. 1,1-Diphenylethylen auszutitrieren, d.h. Spuren von Wasser o.ä. zu entfernen,
bevor die eigentliche Umsetzung beginnt.

Zur Erzielung höherer Polymerisationsgeschwindigkeit können ge25 ringe Mengen polarer, aprotischer Lösungsmittel als Cosolvens zugesetzt werden. Geeignet sind beispielsweise Diethylether, Diisopropylether, Diethylenglykoldimethylether, Diethylenglykoldibutylether oder insbesondere Tetrahydrofuran. Das polare Cosolvens wird dem unpolaren Lösungsmittel bei dieser Verfahrens30 variante in der Regel in einer geringen Menge von ca. 0,5 bis 5
Vol-% zugesetzt. Besonders bevorzugt ist Tetrahydrofuran (THF) in
einer Menge von 0,1 bis 0,3 Vol-%.

Die Polymerisationstemperatur kann zwischen 0 und 130°C liegen.

35 Bevorzugt sind Temperaturen von 50 bis 90°C. Zweckmäßig wird unter isothermen Bedingungen, d. h. im wesentlichen bei konstanter Temperatur polymerisiert.

Charakteristisch für das erfindungsgemäße Polymerisationsverfah-40 ren ist es, daß keine Phaseninversion stattfindet, da der Feststoffgehalt im Reaktor immer oberhalb des Phaseninversionspunktes liegt. Die zulaufende Kautschuklösung wird vielmehr sofort nach Eintritt in den Reaktor in der kohärenten Phase des Matrixpolymeren verteilt. WO 96/18666 PCT/EP95/04810

5

Dementsprechend muß der Umsatz des Monomeren, welches die Hartmatrix aufbaut, als Faustregel mindestens 3 Gew.-% größer sein als die Kautschukkonzentration im Monomerzulauf. Vorzugsweise werden während der kontinuierlichen Polymerisation Feststoff-5 gehalte von mehr als 40 Gew.-% eingestellt.

Als Polymerisationsreaktor eignen sich Rührkessel mit Anker- oder Kreuzbalkenrührer, wobei die Polymerisationswärme über außenliegende Wärmetauscher oder durch Siedekühlung entfernt wird. Geei10 gnet sind aber auch sog. Schleifenreaktoren, die als Rohrbündelreaktoren oder sog. statische Mischer (Rohrstrecken mit Einbauten aus Blechstreifengeweben o.ä.) ausgebildet sein können.

Die aus dem Reaktor austretende Polymerlösung wird zweckmäßig

15 ebenfalls über einen statischen Mischer geführt, der einerseits
als kurze Verweilzeitzone dient, um Spuren von restlichen Monomeren abreagieren zu lassen und der andererseits dazu dient, wenn
unmittelbar vorher eine einschlägig wirksame Verbindung zugesetzt
wurde, die lebenden Kettenenden abzubrechen und ggf. Hilfsmittel

20 wie Gleitmittel, Antistatika Antioxidantien, UV-Stabilisatoren,
Flammschutzmittel, Füllstoffe etc. beizumischen oder auch, um z.
B. Peroxide einzumischen, die bei einer nachfolgenden Erhitzung
(wie sie in der nachgeschalteten Entgasungszone auftritt) eine
Vernetzung der Kautschukpartikel bewirken.

Als Mittel zur Terminierung der Kettenenden dienen protonenaktive Substanzen wie Carbonsäuren, Alkohole, Phenole, Thioverbindungen, Sulfon- oder Phosphonsäuren, Mineralsäuren und insbesondere Wasser und Kohlendioxid.

Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ergibt sich daraus, daß man Produkte mit Restmonomergehalten von weniger als 30 ppm erhält und daß diese thermoplastischen Formmassen keine Oligomeren (Dimere und Trimere vom Typ der Phenyltetralinderivate) enthalten. Die Möglichkeit, zähmodifizierte Thermoplaste in nur einer einzigen Reaktionszone herzustellen, bietet zudem wirtschaftliche Vorteile.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Formmassen 40 können mit den bekannten Verfahren der Thermoplastverarbeitung bearbeitet werden, also z.B. durch Extrudieren, Spritzgießen, Kalandrieren, Hohlkörperblasen, Pressen oder Sintern; besonders bevorzugt werden aus dem nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Formmassen Formteile durch Spritzgießen hergestellt.

Die Formmassen können auch zur Abmischung mit anderen verträglichen Polymeren verwendet werden. Beispielsweise eignen sich besonders die nach diesem Verfahren hergestellten schlagzähen Polystyrolformmassen zur Abmischung mit Polyphenylenether sowie zur 5 Herstellung von flammgeschützten Produkten, wobei als Flammschutzmittel sowohl die üblichen Halogen- wie Phosphorverbindungen sowie Phosphazene oder Triazene (z.B. Melamin) geeignet sind.

10 Die in den folgenden Beispielen eingesetzten Lösungsmittel wurden über Aluminiumoxid getrocknet. Die eingesetzten Monomeren wurden i. V., das verwendete 1,1-Diphenylethylen wurde über n-Butyllithium destilliert.

15 Beispiel 1

Ein Styrol-Butadien-Zweiblockkautschuk mit einem Molekulargewicht $M_{\rm n}$ von 180 000 wurde in Cyclohexan gelöst, sodaß eine 20-%ige Lösung erhalten wurde. Die Verunreinigungen wurden mit einer

20 1-*igen Lösung von sec.-Butyllithium in Cyclohexan und mit 1,1-Diphenylethylen als Indikator bis zur bleibenden Rotfärbung austitriert.

Stündlich wurde eine Lösung von 2,8 1 Styrol und 1,75 1 der Kautschuklösung in 1 1 Cyclohexan sowie 110 ml einer 1 gew.-%igen 25 Lösung von sec. Butyllithium in Cyclohexan kontinuierlich einem

- 10 1-Reaktor zugeführt und bei 80°C polymerisiert. Der Umsatz betrug 99,5 Gew.-%. Die Polymerlösung wurde kontinuierlich aus dem Reaktor ausgetragen und über einen statischen Mischer, in dem man der Polymerlösung eine wässrige Kohlensäurelösung im Überschuß
- 30 (bezogen auf den eingesetzten Initiator) zusetzte, einem Entgasungsextruder zugeführt, auf dem die Polymerlösung bei 220°C entgast wurde.

Beispiel 2

35

Ein Blockkautschuk vom Typ S-(S/B)-S mit einem Molekulargewicht von M_n = 142 000 und einem Butadiengehalt von 45 Gew.-% wurde in Cyclohexan gelöst und die Verunreinigungen mit n-Butyllithium austitriert. Die Konzentration der Lösung betrug 25 Gew.-%. (Mit 40 (S/B) wird - vgl. oben - ein statistisch aufgebauter Mittelblock bezeichnet).

Stündlich wurden 5,3 l Styrol, 3,6 l Kautschuklösung, 1,0 l Cyclohexan und 180 ml sec. Buthyllithiumlösung in Cyclohexan kon-45 tinuierlich in einen 10-l Reaktor gepumpt und bei 88°C polymerisiert. Der Feststoffgehalt betrug 55,9 Gew.-%.

7

Der aus dem Reaktor austretende Polymerstrom wurde im statischen Mischer wie in Beispiel 1 mit einem Gemisch von CO₂ und Wasser versetzt und auf einem Extruder bei 240°C unter Zusatz von 2 Gew.-% Paraffinöl, bezogen auf die zu erwartende Menge an Polyme-5 risat, entgast.

Beispiel 3

Ein Dreiblockkautschuk vom Typ S/DPE-B-S/DPE mit zwei außenlie10 genden, statistisch aufgebauten Blöcken aus Styrol und
1,1-Diphenylethylen (DPE-Gehalt im S/DPE-Block = 30 Gew.-%) einem
mittleren Polybutadienblock (Polybutadiengehalt = 35 Gew.-%) und
einem Molekulargewicht M_n = 230 000 wurde in Methylcyclohexan gelöst. Die 15 Gew.-%ige Lösung wurde durch Titration mit sec. 15 Butyllithium von Verunreinigungen befreit.

120 Teile der obigen Kautschuklösung, 70 Teile Styrol und 30
Teile 1,1 -Diphenylethylen wurden gemischt und mit einer Geschwindigkeit von 4 1/h in den 10 1-Reaktor gepumpt. Getrennt
20 hiervon wurden 75 ml/h einer 1 gew.-%igen Lösung von sec.-Butyllithium in Cyclohexan zudosiert. Die Polymerisationstemperatur
wurde auf 75°C gehalten. Die Aufarbeitung erfolgte wie in Beispiel
1 angegeben.

25 Beispiel 4

Der Kautschuk aus Beispiel 1 wurde wie folgt hydriert.

- 10 l der 20 Gew.-%igen Kautschuklösung in Cyclohexan wurden mit 1
 30 g Nickelacetylacetonat und 2 g Triethylaluminium versetzt und bei
 90°C in einem Autoklaven unter einem Wasserstoffdruck von 20 bar
 hydriert. Der Kautschuk wurde in Methanol gefällt und scharf getrocknet.
- 35 Der hydrierte Kautschuk wurde 10 gew.-%ig in Methylcyclohexan gelöst. Nach Titration der Verunreinigungen wurden 100 Teile der Lösung mit 90 Teilen Styrol versetzt. Diese Mischung wurde mit einer Geschwindigkeit von 5 1/h in den Reaktor gepumpt und unter Zuführung von 80 ml/h 1 gew.-%iger sec. Butyllithiumlösung bei
- **40** 90°C polymerisiert. Der Abbruch der lebenden Kettenenden wurde wie in Beispiel 1 beschrieben mit Isopropanol durchgeführt.

Patentansprüche.

- Verfahren zur Herstellung von schlagzäh modifizierten Polystyrol-Formmassen durch kontinuierliche anionische Polymeri-5 sation von Styrolmonomeren in Gegenwart eines Kautschuks in einer Reaktionszone, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation oberhalb des Phaseninversionspunktes vornimmt, indem man kontinuierlich eine kautschukhaltige Styrol-Lösung einem Reaktionsgemisch zuführt, dessen Polymergehalt oberhalb 10 des Phaseninversionspunkts liegt und als Kautschuk einen Styrol-Butadien-Blockkautschuk oder eine Mischung eines Styrol-Butadien-Blockkautschuks mit einem Polybutadien-Kautschuk einsetzt, deren Styrolgehalt bezogen auf die Gesamtmenge des eingesetzten Kautschuks bzw. der eingesetzten Kautschukmi-15 schung, zwischen 10 und 90 Gew.-% liegt.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Styrol-Gehalt des Blockcopolymeren, bezogen auf die gesamte
 Kautschukmenge größer als 8 Gew.-% ist.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Blockcopolymere Styrol-Butadien-Blockkautschuke verwendet werden, die Blöcke bzw. Blockfolgen des Aufbaus (S-B)n aufweisen, wobei n für eine ganze Zahl von 1 oder mehr und wobei S und B für einen aus Styrol, einem Derivat des Styrols oder 1.1-Diphenylethylen bzw. einem Dien aufgebauten Block steht oder lineare Blockcopolymere des Typs S-B-S oder B-S-B.
- 30 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Blockcopolymeren anstelle oder zusätzlich zu mindestens einem Block B oder S mindestens einen Block (S/B) enthalten, der aus statistisch verteilten Einheiten des Styrolmonomeren und eines Dienmonomeren besteht.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionszone aus einem Rührkessel besteht.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionszone aus einem Rührkessel besteht, dem ein statischer Mischer nachgeschaltet ist.

9

- Schlagzäh modifizierte Polystyrol-Formmasse auf der Grundlage eines Styrolpolymeren mit darin teilchenförmig dispergiertem Kautschuk, wie sie nach dem Verfahren des Anspruchs 1 erhalten wird, dadurch gekennzeichnet, daß der Restgehalt an Monomeren kleiner als 30 ppm ist und die Formmasse keine cyclischen Oligomeren (Dimere und Trimere vom Typ des Phenyltetralins) enthält.
- Formmasse nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die
 als Kautschuk eingesetzten Blockcopolymeren und Polydiene hydriert sind.
 - Formmasse nach Anspruch 7, enthaltend einen Polyphenylenether.

15

10. Verwendung einer thermoplastischen Formmasse nach einem der Ansprüche 7 bis 9 zur Herstellung von Folien, Platten und Formkörpern.

20

25

30

35

40

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 95/04810

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶. COSF 279/02, COSF 287/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶. CO8F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Further documents are listed in the continuation of Box C.

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP, A1, 0417310 (NIPPON STEEL CHEMICAL CO. LTD.), 20 March 1991 (20.03.91), Abstract	1-10
A	WO, A1, 8502406 (THE DOW CHEMICAL COMPANY), 6 June 1985 (06.06.85), claims 1,5	1-10
A	DE, B2, 2632235 (ASAHI KASEI KOGYO K.K.), 26 February 1981 (26.02.81), Claim 1	1-10
A	US, A, 5017660 (YASUO HATTORI ET AL), 21 May 1991 (21.05.91), Abstract	1-10
A	US, A, 3903202 (DON E. CARTER ET. AL), 2 September 1975 (02.09.75)	1-10

 Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance 	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" cartier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to exabilish the publication date of another citation or other	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
21 March 1996 (21.03.96)	19 April 1996 (19.04.96)
Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office	
Facsimile No.	Telephone No.

X See patent family annex.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

05/02/96

International application No. PCT/EP 95/04810

Patent document Publication Patent family Publication cited in search report date member(s) date EP-A1-0417310 20/03/91 JP-A-3007708 14/01/91 JP-B-7014989 22/02/95 US-A-5244977 14/09/93 WO-A-9010656 20/09/90 WO-A1-AU-B,B-8502406 06/06/85 03/09/87 565023 AU-A-3577384 30/05/85 CA-A-1233285 23/02/88 DE-A-3485476 05/03/92 EP-A,A,A 0143500 05/06/85 JP-B-6035500 11/05/94 JP-T-61500497 20/03/86 NL-A-8304029 17/06/85 DE-B2-2632235 26/02/81 BE-A,A-844360 16/11/76 FR-A.B-2322886 01/04/77 GB-A-1514005 14/06/78 JP-C-983064 22/01/80 JP-A-52021095 17/02/77 JP-B-54019031 12/07/79 NL-A-7608030 25/01/77 US-A-5017660 *21/05/91* DE-D,T-3853600 18/01/96 EP-A,A,A 0302505 08/02/89 EP-A-0475461 18/03/92 ES-T-2070836 16/06/95 JP-A-1038402 08/02/89 JP-C-1815099 18/01/94 JP-B-5020442 19/03/93 JP-A-1090208 06/04/89 JP-C-1697865 28/09/92 JP-B-3064524 07/10/91 US-A-3903202 02/09/75 AU-A-7342874 25/03/76 BE-A,A-820079 18/03/75 CA-A-1039437 26/09/78 DE-A-2444650 20/03/75 FR-A,B-2243968 11/04/75 GB-A-1467693 16/03/77 JP-C-1186559 20/01/84 JP-A-50058189 20/05/75 JP-B-58018362 12/04/83

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter....uonales Aktenzeichen PCT/EP 95/04810

Nr.

KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPC6: COSF 279/02, COSF 287/00 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPC6: CO8F

Recherte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	
Kategorie* Bezeichning der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht	Betr. Anspruch

Kategorie*	kommenden Teile	Bed. Alispiden 141.
A	EP, A1, 0417310 (NIPPON STEEL CHEMICAL CO.LTD.), 20 März 1991 (20.03.91), Zusammenfassung	1-10
		
A	WO, A1, 8502406 (THE DOW CHEMICAL COMPANY), 6 Juni 1985 (06.06.85), Ansprüche 1,5	1-10
		
A	DE, B2, 2632235 (ASAHI KASEI KOGYO K.K.), 26 Februar 1981 (26.02.81), Anspruch 1	1-10
		
A	US, A, 5017660 (YASUO HATTORI ET AL), 21 Mai 1991 (21.05.91), Zusammenfassung	1-10
		

	х	Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen.		X Siehe Anhang Patentfamilie.
t	•	Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:	T	Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeidedatum oder der Prioritänskamm veröffentlicht worden ist und mit der Anmeidung nicht kollidier
۱	*A*	Veröffentlichung, die den allgemeinen Staad der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutzem anzuschen ist		Profitation versitential profitation in the first Erfindung sugrandelingsoden Princips ode der the sugrandelingsoden Theorie engagement in

Veröffentlichung von besonderer Besentung: die bezospruchte Erfindung kann ellein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als deu oder auf erfinderischer TEliginit berubend betrachtet wurden älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem unte Anmeidedatum veröffentlicht worden ut -Eifelbaft erscheinen

Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätzunzpruch zweifelbaft en zu izzzan, durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recht bericht genannten Veröffentlichung beiegt werden zult oder die aus einem besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beauspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderinther Tälligzeit berübend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wind und diem Verbindung für einen Fachman nabeliegend Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Australiung oder andere Maßnahmen bezieht

Verbffentlichung, die Mitglied derseiben Patentfamilie in Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeidedatum, aber nach dem beanspruchten Prioruätsdatum veröffentlicht worden ist

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts Datum des Abschlusses der internationalen Recherche **13.** 04. 96

Bevollmächtigter Bediensteter

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL-2280 4V Rijswijk
Tel (-31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (-31-70) 340-3016

BARBRO NILSSON

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

<u> 21 März 1996</u>



Internationales Aktenzeichen PCT/EP 95/04810

Kategorie*	komm	nnung enden	Teile	crolle	muici	ung	, soweit	eriord	eriich ur	ıler	Angabe der in Betracht	Betr. Anspruch	Nr.
A	US,	A, 39 1975	9032((02)	02 (.09.	DON 75)	E.	CARTE	r et	AL),	2	September	1-10	
ĺ								-					
}													
									. •		į		
		٠											
							•						
							·						



Internationales Aktenzeichen PCT/EP 95/04810

Im Recherchenbericht angefurtes Patentdokument EP-A1- 0417310		Datum der Veröffentlichung		d(er) der Mamilie	Datum der Veröffentlichung
		20/03/91	JP-A-	3007708	14/01/91
			JP-B-	7014989	22/02/95
			US-A-	5244977	14/09/93
	<u></u>		WO-A-	9010656	20/09/90
WO-A1-	8502406	06/06/85	AU-B,B-	565023	03/09/87
			AU-A-	3577384	30/05/85
			CA-A-	1233285	23/02/88
			DE-A-	3485476	05/03/92
			EP-A,A,A	0143500	05/06/85
			JP-B-	6035500	11/05/94
			JP-T-	61500497	20/03/86
		-	NL-A-	8304029	17/06/85
DE-B2-	2632235	26/02/81	BE-A,A-	844360	16/11/76
			FR-A,B-	2322886	01/04/77
			GB-A-	1514005	14/06/78
			JP-C-	983064	22/01/80
			JP-A-	52021095	17/02/77
			JP-B-	54019031	12/07/79
			NL-A-	7608030	25/01/77
US-A-	5017660	21/05/91	DE-D,T-	3853600	18/01/96
			EP-A,A,A		08/02/89
			EP-A-	0475461	18/03/92
			ES-T-	2070836	16/06/95
			JP-A-	1038402	08/02/89
			JP-C-	1815099	18/01/94
			JP-B-	5020442	19/03/93
			JP-A-	1090208	06/04/89
			JP-C-	1697865	28/09/92
			JP-B-	3064524	07/10/91
JS-A-	3903202	02/09/75	AU-A-	7342874	25/03/76
			BE-A,A-	820079	18/03/75
			CA-A-	1039437	26/09/78
			DE-A-	2444650	20/03/75
			FR-A,B-	2243968	11/04/75
			GB-A-	1467693	16/03/77
			JP-C-	1186559	20/01/84
			JP-A-	50058189	20/05/75
			JP-B-	58018362	12/04/83

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

□ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
□ FADED TEXT OR DRAWING
□ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
□ SKEWED/SLANTED IMAGES
□ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
□ GRAY SCALE DOCUMENTS
□ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

☐ OTHER:

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY